

スパッタリング法により鋼板上に形成された Zn-Nb膜の構造と分極特性

久保山 宏*・中野 博昭*²・大上 悟*²・福島 久哲*²・増田 正孝*²・橋本 俊一*³

Structure and Polarization Property of Zn-Nb Films Formed on Steel Sheet by Sputtering

Hiroshi KUBOYAMA, Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Hisaaki FUKUSHIMA, Masataka MASUDA and Shunichi HASHIMOTO

Synopsis : Zn-Nb films were formed on the steel sheet by helicon plasma sputtering under argon gas atmosphere of 1.0 Pa, with RF power of 50 W and DC power of 50 mA to study the structure and the polarization property of the films using EPMA, X-ray diffraction and polarization curve measurement. Zn plate like crystals in Zn-Nb films were decreased with increasing Nb content, resulting in smooth surface all over the films at Nb content of 30 mass% and above. The preferred orientation plane of Zn plate like crystals was (0002) at 0 mass% Nb, while the orientation indices of (10 $\bar{1}$ 1) and (10 $\bar{1}$ 0)Zn were increased with increasing Nb content. At 30–60 mass% Nb, the X-ray diffraction spectra showed halo pattern characteristic of anomalous structure. The corrosion current of Zn-Nb films, which was determined by polarization curves in 3% NaCl solution, decreased with increasing Nb content to reach the minimum value at 30–60 mass% Nb of anomalous structure.

Key words : Zn-Nb; sputtering; polarization property; anomalous structure.

1. 緒言

鉄鋼のZn系コーティング膜は、溶融めっき法および電気めっき法により製造されている。電気めっき法では純Zn、Zn-Ni合金めっきが実用化されており、また高耐食性めっきとしてZn-Cr合金めっき¹⁻³⁾が研究されてきた。次世代の高耐食性Zn系コーティング膜の合金元素としては、環境負荷物質や、Feよりも貴で鋼板のリサイクルを困難とするような元素の使用は避けるべきである。これまでに溶融めっき、ドライプロセスで作製されたZn系合金膜の評価結果から、Mg、Al、Tiなどの標準単極電位がZnより卑な金属（以下、活性金属と称する）がZn膜中に含有されると耐食性が向上することが分かっている⁴⁻¹⁰⁾。これらの活性金属は岩石成分であり環境を汚染しない。Nbも活性金属の一種であり、Zn膜中にNbを含有させれば耐食性の改善が期待されるが、Nbについてはこれまでにほとんど報告されていない。Nbの融点は2470°CとZnの沸点907°Cよりもはるかに高いので、溶融めっき法によりZn-Nb合金めっき膜を作製することは困難である。そこで本研究では、スパッタリング法を用いて、Zn-Nb被覆鋼板を作製し、その皮膜構造と分極特性を調べた。

2. 実験方法

基板として、鉄多結晶体である低炭素A1キルド鋼

(14×14 mm²、厚さ1 mm)を用いた。前処理として、エメリー紙(600, 1500, 2000番)により研磨後、バフ研磨を行い、アセトン中で超音波洗浄した。Fig. 1に本研究で使用したヘリコン波プラズマスパッタリング装置(日本真空株式会社製)を示す。スパッタリングに用いたターゲットは、厚さ1 mmのZn板(純度99.99%)およびNb板(99.9%)をFig. 1に示すような扇形(半径3.81 cm)に加工してセットした。Zn-Nb膜の組成は、ターゲットであるZn、Nbの面積比を変えることにより変化させた。基板(2枚)とターゲットを18 cmの間隔でそれぞれ上下に平行に配置した。

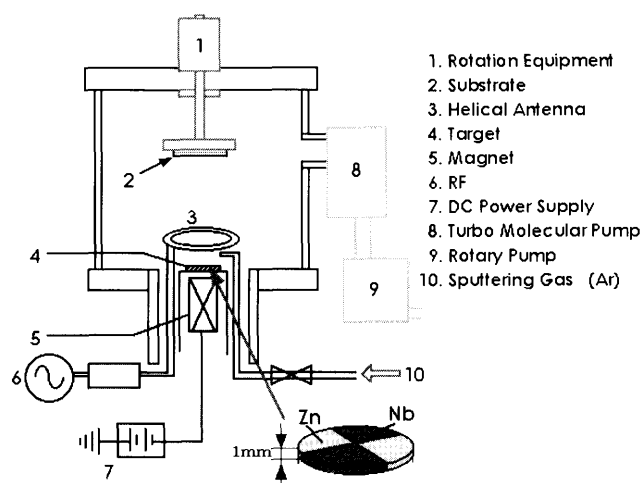


Fig. 1. Apparatus for helicon plasma sputtering.

平成17年7月7日受付 平成17年9月26日受理 (Received on July 7, 2005; Accepted on Sep. 26, 2005)

* 九州大学大学院工学府 (Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

*² 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

*³ CBMM アジア (株) (CBMM Asia Co., Ltd.)

成膜中、基板は冷却しなかったため、その温度は約100°Cになった。真空槽内を油回転ポンプ、ターボ分子ポンプを用いて、 4×10^{-4} Paまで排気した後、Arガスを1.0 Paとなるまで導入した。高周波出力50 W、直流電流50 mAで2 h、基板2枚に同時に成膜させた。

作製した膜はフッ酸で溶解し、ICPによりZn, Nbを定量して、膜組成および膜付着量を求めた。膜の表面形態およびZn, Nbの分布状態をSEM, EPMAにより観察した。膜の結晶構造は、X線回折法(Cu-K α)により調べた。Znの結晶配向性は、(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面までのX線回折強度を測定した後、WillsonとRogersの方法¹¹⁾で求めた配向指数により表示した。また、Zn-Nb被覆銅板の分極曲線は、酸素を飽和させた40°C、3% NaCl水溶液中において、電位掃引法により1.0 mV/sの速度で卑な電位から貴な電位に移行させ測定した。陰極電位は、参照電極として飽和Ag/AgCl電極(0.197 V vs. NHE, 25°C)を用いて測定したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。この分極曲線よりターフェル外挿法により腐食電流密度と腐食電位を求めた。同時に成膜した基板2枚について、1枚はICPにより膜組成を調べ、1枚は分極曲線を測定することにより、皮膜組成と腐食電流密度、腐食電位の関係を求めた。

3. 結果および考察

3.1 Zn-Nb膜の組成

Fig. 2にスパッタリング法にて作製したZn-Nb膜の組成、付着量とターゲットのNi面積率との関係を示す。膜中のNb含有率は、ターゲットのNbの面積率が大きくなるほど増加しており、ターゲットのNb面積率を変化させること

により種々の組成を持つZn-Nb合金膜を作製できることが分かった。膜中のNb含有率とターゲットのNb面積率を比較すると、膜中のNb含有率の方がかなり小さく、NbはZnよりもスパッタリングされ難いことが分かる。これは、これまでに報告されているZn, Nbのスパッタリング率のデータ[Zn, Nbの最大スパッタリング率はそれぞれ16, 1.87(atoms/ion)]とも対応している¹²⁾。Nbの方がスパッタリングされ難いため、Zn-Nb膜の付着量は、ターゲット中のNb面積率が増加するほど減少した。

3.2 Zn-Nb膜の構造

Nb含有率を変化させたZn-Nb膜の表面をSEM, EPMAにより観察した。その結果をFig. 3に示す。Nbを含有しないZn膜(a)では、1 μ m以下の微細なZnの板状結晶がランダムな方向に成長した。Nb含有率が高くなるほど、Znの板状結晶が大きくなり、また銅板に対する傾斜も大きくなっ

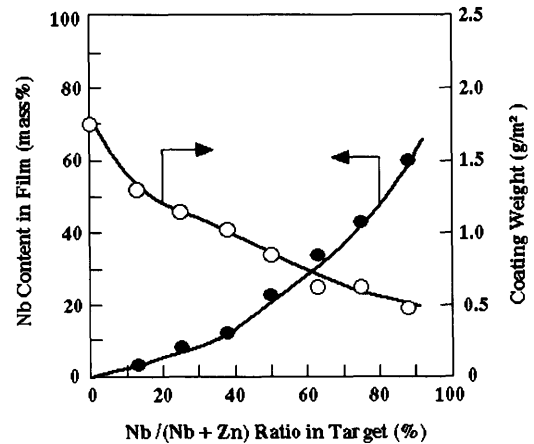


Fig. 2. Effect of Nb/(Nb+Zn) ratio in target on the Nb content and the coating weight of Zn-Nb films.

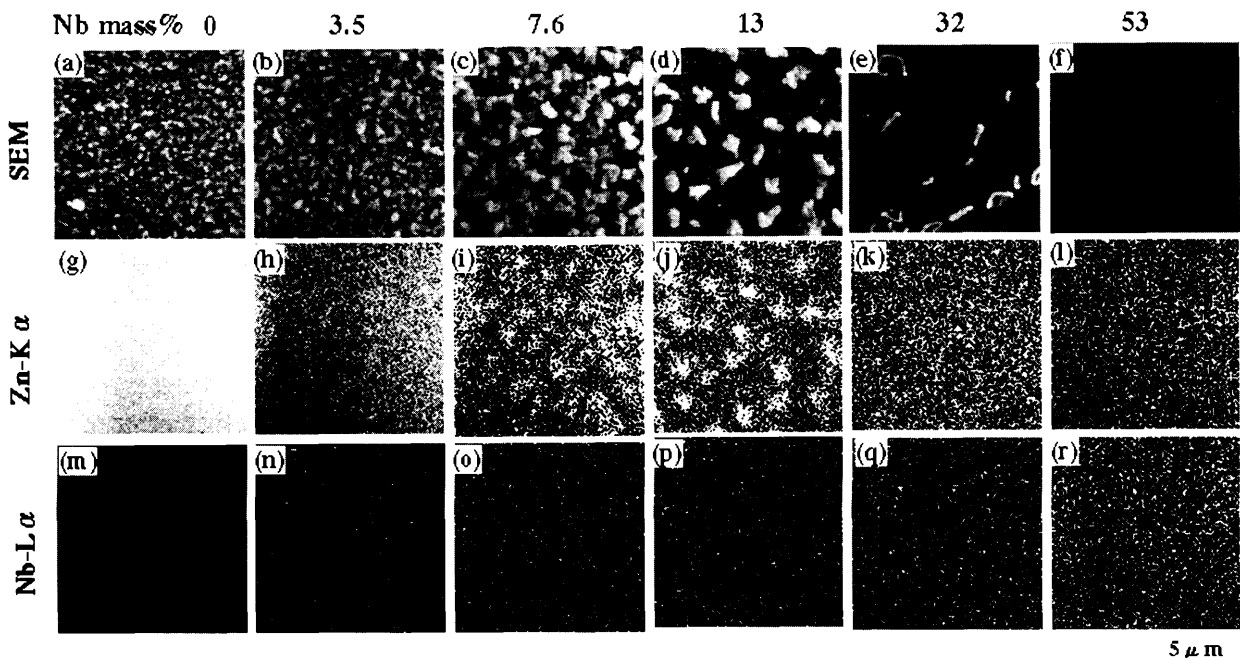


Fig. 3. EPMA images of Zn-Nb films with various composition.

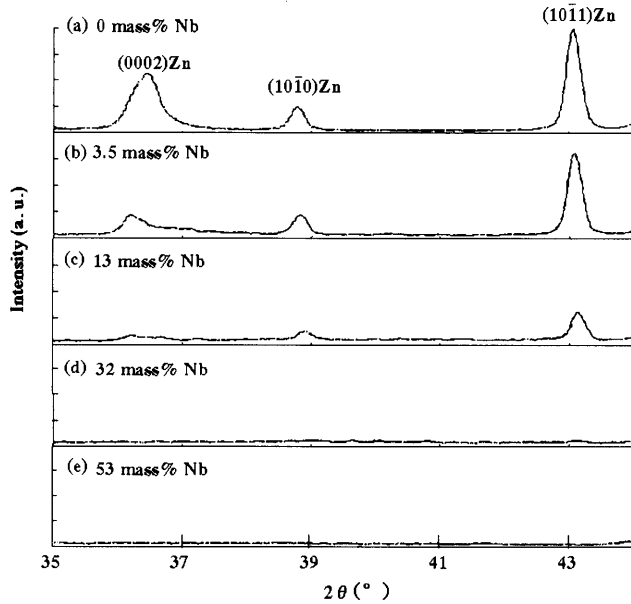


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Zn-Nb films with various composition.

た[(b), (c), (d)]. また、表面には平滑な箇所と板状結晶が直立したような箇所が混在した。Znの特性X線像(i), (j)から分かるように板状結晶の部分では平滑な箇所に比べZnの濃度が高くなっていった。このZnが偏析した板状結晶は、Nb含有率が更に高くなると共に消出し(e)、Nb含有率が30mass%を越えると全面がほぼ平滑になった(f)。平滑部では、Zn, Nbとも均一に分布していた。

Fig. 4に2h成膜した種々の組成のZn-Nb膜のX線回折図形を示す。測定は 2θ が $30^\circ \sim 130^\circ$ の領域で行なったが、Znのピークが大きかった低角度域のみを示す。Nbを含有しないZn膜(a)では、(0002)、(10 $\bar{1}$ 0)、(10 $\bar{1}$ 1)Zn面の回折ピークが検出されたが、これらのピークはNb含有率が高くなるほど低下し、Nb含有率が30mass%を越えると消出した。一方、Nbに関する回折ピークは、Nb含有率が高くなっても検出されなかった。Nb含有率が30mass%以上でZnのピークが消出した一因として、Zn-Nb膜の付着量が少ない事も予想されたので、成膜時間を長くすることによりNb含有率30mass%以上で付着量を多くしたZn-Nb膜のX線回折図形を調べた。Nb含有率48mass%、付着量 2.4 g/m^2 のZn-Nb膜のX線回折図形をFig. 5に示す。この皮膜のX線回折図形は明らかにブロードとなっており非晶質になっていることが分かった。なお、このZn-Nb膜の表面形態は全面が平滑であった。Nb含有率30mass%以上の皮膜において、X線回折図形のピークが消失したのは(Fig. 4)、皮膜が非晶質になったためと考えられる。金属間化合物を形成する合金は、非晶質になり易いことが報告されている¹³⁾。Zn-Nb合金においては、NbZn, NbZn_{1.5}, NbZn₂, NbZn₃, NbZn₇, NbZn₁₅等多数の金属間化合物が存在することが報告されており¹⁴⁾、広い組成範囲で非晶質になる可能性がある。

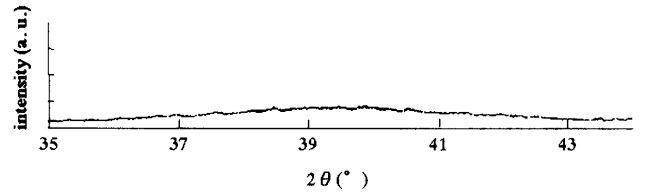


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Zn-48mass%Nb film with coating weight of 2.4 g/m^2 .

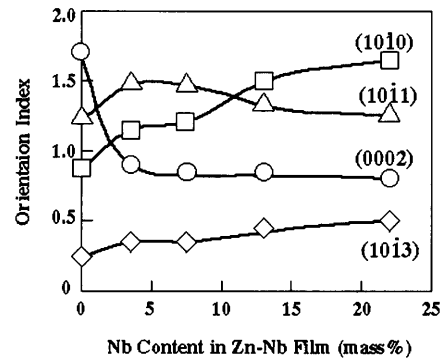


Fig. 6. Relationship between Nb content and the crystal orientation of Zn-Nb films.

Fig. 3に示すようにNb含有率が高くなるほど板状結晶が少なくなり、Nb含有率が30mass%を越えると全面が平滑となった。その際のX線回折図形(Fig. 4)はNb含有率が高くなるほどZnのピークが減少し、Nb 30mass%以上では非晶質になることを示している。これらの結果より、Zn-Nb膜の平滑部は、非晶質膜に対応し、板状結晶はZnの結晶に相当すると考えられる。Nb含有率7.6, 13mass%のZn-Nb合金膜では、平滑部と板状結晶の両方が存在しており、非晶質相とZn相の混相になっている可能性もある。

Fig. 6にZn-Nb膜におけるZnの結晶配向性を示す。Nbを含有しないZn膜では、(0002)面への優先配向が認められた。しかし、Nbが3.5mass%と少量含まれるだけで(0002)面への配向は大きく減少し、それに代り(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面への配向が増加した。Nb含有率が更に増加すると、(10 $\bar{1}$ 0)面への配向が多くなった。Znが(10 $\bar{1}$ 0)面に配向すると、六方稠密晶の基底面[(0002)Zn面]が基板と垂直になる。すなわち六角形のZn板状結晶が基板に対して直立する。Nb含有率13mass%のZn-Nb膜で、平滑部に対して板状結晶が直立しているのは(Fig. 3)、この板状結晶がZnであり、Znが(10 $\bar{1}$ 0)面に配向していることと対応している。

PVD法による薄膜の結晶配向性については、これまでに吸着抑制効果が報告されている^{15,16)}。この説によると、アルゴンガスなどの吸着インヒビターが少ない場合、膜は表面エネルギーの高い面の垂直方向に速く成長し、結果的に表面エネルギーの低い面への結晶配向が多くなる。吸着インヒビターが多くなると、そのインヒビターは表面エネルギーの高い面に優先的に吸着して、その面の垂直方向への成長を抑制するために、結果的に表面エネルギーの高い

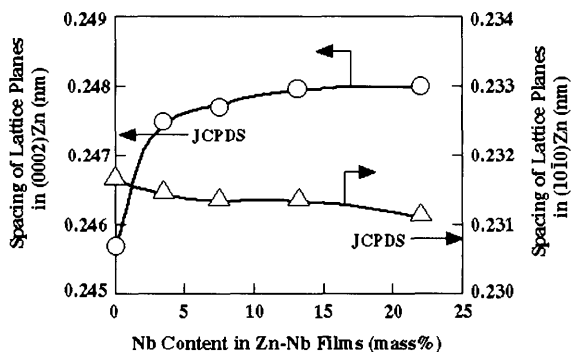


Fig. 7. Relationship between Nb content and the spacing of Zn lattice planes.

面への結晶配向が多くなる。本研究のZn結晶の成長においてNbを吸着インヒビターとして考えると、Nbを含有しないZn膜では、吸着インヒビターが少ないので表面エネルギーの大きな(10 $\bar{1}$ 0)Zn面の垂直方向への成長が速く、結果的に表面エネルギーの低い(0002)Zn面への結晶配向が多くなる。Nb含有率が高くなると、Nbが表面エネルギーの大きな(10 $\bar{1}$ 0)Zn面に吸着して、その面の垂直方向への成長を抑制するので、最終的には(10 $\bar{1}$ 0)Zn面に優先配向する。このようにNbを吸着インヒビターとして考えると、Znの結晶配向性を吸着抑制効果により説明することができる。

Fig. 4に示すZn-Nb膜のX線回折図形でZnの(0002)面と(10 $\bar{1}$ 0)面のピーク位置は、Nb含有率が増えるに従ってそれぞれ低角度側および高角度側に移行した。そこで、(0002)面、(10 $\bar{1}$ 0)面の面間隔とNb含有率の関係を調べた。その結果をFig. 7に示す。図中には、JCPDS粉末回折データによる(0002)面、(10 $\bar{1}$ 0)面の面間隔も示す。Nbを含有しないZn膜では、粉末Znに比べ、(0002)面の面間隔が若干狭く、逆に(10 $\bar{1}$ 0)面の間隔が広がった。すなわち、スパッタリング法により作製したZn膜の結晶はc軸方向に少し潰れた構造となった。しかし、Nbが3.5 mass%含まれると、(0002)面の面間隔は粉末Znと同程度にまで広がり、その後もNb含有率が増加するほど若干広くなった。一方、(10 $\bar{1}$ 0)面の面間隔はNb含有率が増加するほど狭くなった。これまでに報告されているZn-Nb合金の平衡状態図では、Znに対するNbの固溶域は存在しないが¹⁴⁾、(0002)、(10 $\bar{1}$ 0)Zn面の面間隔の変化より、ZnにNbが固溶している可能性も考えられる。

3.3 Zn-Nb膜の分極特性

Fig. 8に3% NaCl水溶液中におけるZn-Nb被覆銅板の分極曲線を示す。分極曲線は、Nb含有率が0 mass%と3.5 mass%ではほぼ同一であったが、Nb 7.6 mass%以上では、Nb含有率が高くなるほど貴な方に移行した。カソード側の分極曲線は、Nb含有率が変化してもほぼ同一の線上にプロットされたが、アノード側の分極曲線は、Nb含有率により変化した。Nb含有率が7.6 mass%以上になると、アノード方向に分極した場合、電流密度は一旦ピークとな

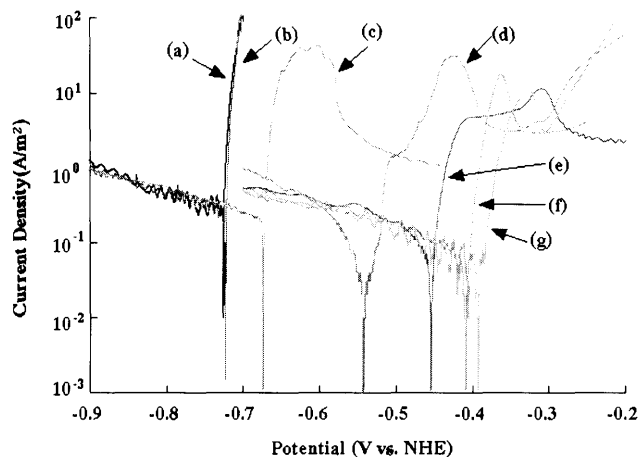


Fig. 8. Polarization curves of Zn-Nb films of various composition in 3% NaCl solution. [Nb content in film (mass%), (a): 0, (b): 2.9, (c): 7.2, (d): 13, (e): 23, (f): 32, (g): 53].

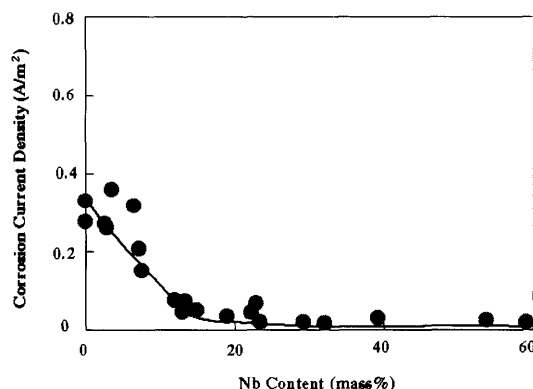


Fig. 9. Relationship between Nb content and the corrosion current density of Zn-Nb films in 3% NaCl solution.

り、その後低下する傾向を示した。この原因は不明であるが、不溶性の皮膜が形成されている可能性も考えられる。

Fig. 9に分極曲線より求めたZn-Nb被覆銅板の腐食電流密度を示す。腐食電流密度は、Nb含有率が増加するほど徐々に低下し、Nb含有率30 mass%以上でほぼ一定となった。この結果は、Nb含有率が0 mass%から増加するほどZnの板状結晶が少なくなり、Nb 30 mass%以上で非晶質となるZn-Nbの皮膜構造と対応した。Znの板状結晶は溶解し易いと予想される。また、非晶質膜は、結晶粒界、転位、組成の不均一さが無いため、化学的に最も均一であり優れた耐食性を有していることが知られている¹⁷⁾。本研究におけるZn-Nb膜も非晶質構造となった時、良好な耐食性を示した。

Fig.10に分極曲線より求めたZn-Nb被覆銅板の腐食電位を示す。腐食電位は、Nb含有率が増加するほど徐々に貴に移行し、非晶質構造となるNb含有率30 mass%以上でほぼ一定となった。また、何れのNb含有率においても、Zn-Nb膜の腐食電位は銅板の腐食電位より卑であり、

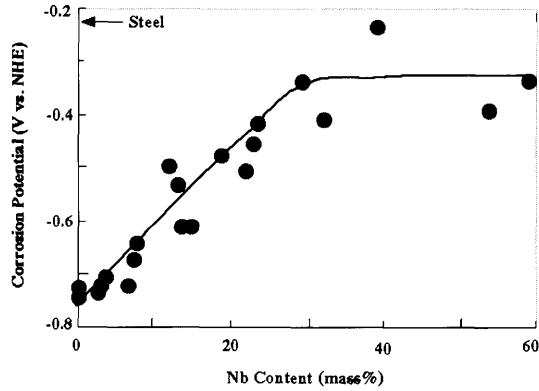


Fig. 10. Relationship between Nb content and the corrosion potential of Zn–Nb films in 3% NaCl solution.

Zn–Nb膜は鋼板に対して犠牲防食作用があることが分かった。

4. 結言

スパッタリング法により、鋼板上にZn–Nb膜を形成させ、その皮膜構造と分極特性を調べた結果、以下のことが分かった。Zn–Nb膜の形態は、Nb含有率が多くなるほど、Znの板状結晶が少なくなり、Nb 30 mass%以上でほぼ全面が平滑となった。Znの板状結晶は、Nb 0 mass%では(0002)面に優先配向し、Nb含有率が高くなるほど、(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面への配向が増加した。Nb 30 mass%以上では、X線回折図形がブロードとなり非晶質構造となることが分

かった。3% NaCl水溶液中での分極曲線より求めたZn–Nb被覆鋼板の腐食電流は、Nb含有率が多くなるほど低下し、非晶質構造となるNb含有率30 mass%以上で最も小さくなった。

文 献

- 1) T.Kanamaru, S.Suzuki and K.Arai: Proc. 2nd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '92), ISIJ, Tokyo, (1992), 331.
- 2) A.Takahashi, Y.Miyoshi and T.Hada: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 954.
- 3) H.Nakano, S.Oue, F.Yoshinaga, T.Akiyama and H.Fukushima: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54** (2003), 523.
- 4) K.Nishimura, H.Sindo, H.Nomura and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 174.
- 5) K.Nishimura and H.Sindo: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1278.
- 6) K.Nishimura, S.Shimazu, H.Nomura, H.Shindo, K.Asai and H.Matsuda: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1507.
- 7) J.Kawafuku, J.Katoh, M.Toyama, H.Nishimoto, K.Ikeda and H.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 995.
- 8) 佐藤廣士：第138・139回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1991)，101.
- 9) H.Nishimoto: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1631.
- 10) K.Ikeda: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1632.
- 11) K.S.Wilson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 92.
- 12) K.Kanaya, K.Hojou, K.Koga and K.Yoki: *Jan. J. Appl. Phys.*, **12** (1973), 1297.
- 13) T.Watanabe and Y.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1597.
- 14) R.A.Meussner and R.J.Goode: *Trans. Metall. Soc. AIM*, **233** (1965), 661.
- 15) Y.Hasegawa, M.H.Lee, M.Okido and T.Oki: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44** (1993), 131.
- 16) H.Matsutake, K.Baba and M.Hasaka: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **43** (1992), 579.
- 17) 増本 建，渡辺 徹：アモルファスめっき法とその応用，日刊工業，東京，(1990)，242.